

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-031385

(43)Date of publication of application : 04.02.1997

(51)Int.Cl. C09D 11/02  
C09D 11/08  
C09D 11/10

(21)Application number : 07-183039

(71)Applicant : SAKATA CORP

(22)Date of filing : 19.07.1995

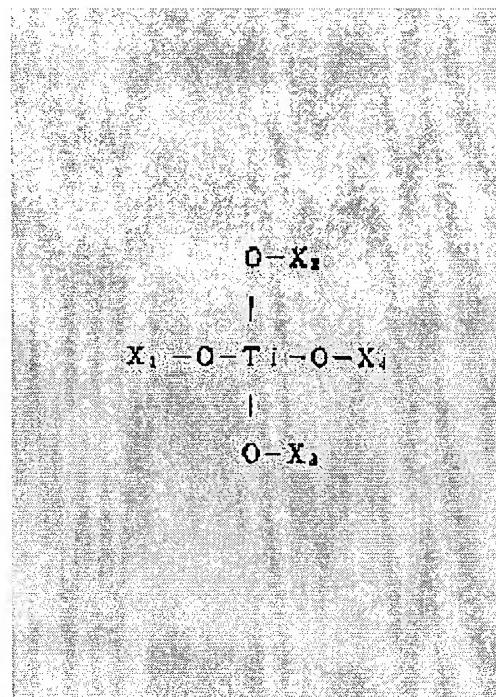
(72)Inventor : INOUE TAKAHIKO  
SAKUMA KAZUO

## (54) PRINTING INK COMPOSITION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a solvent-based printing ink for plastic films which suffers no yellowing and is capable of retaining a high gloss by incorporating titanium stearate as a crosslinking agent into a hydroxylic resin such as a polyamide or cellulosic resin.

**SOLUTION:** A pigment, a hydroxylic resin, an organic solvent, and a crosslinking agent which is either a titanium stearate compound (a) represented by the formula (wherein X1 to X4 each is a 3-18C alkyl or acyl, provided that at least one of these is stearate) or a polymer thereof are compounded to produce a printing ink for plastic films. The binder resin is mostly a polyamide resin or a cellulose derivative. This polyamide resin is mostly obtained by reacting a polymerizable fatty acid with an amine. Use of the compound (a) is effective in improving long-term stability and heat resistance and preventing adhesion to a heat sealer.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

[rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

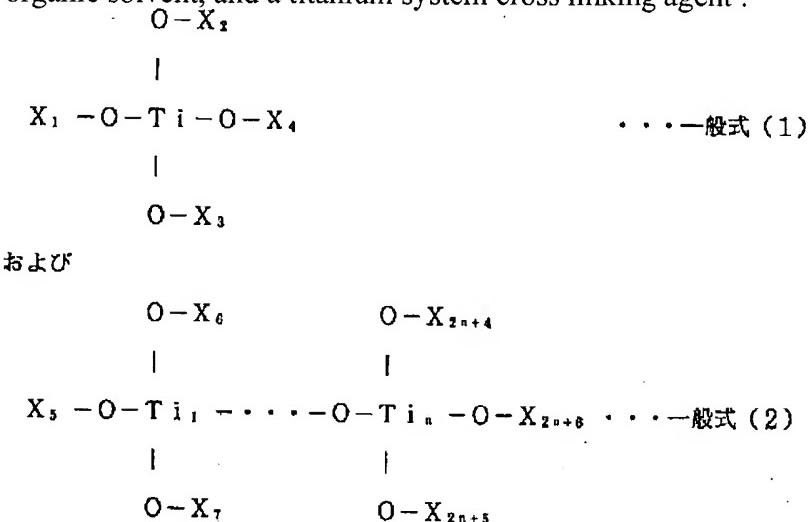
Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] Printing ink constituent characterized by containing at least one sort of the titanium stearate compound shown by the following general formulas (1) and (2) as a titanium system cross linking agent in the printing ink constituent which mainly consists of a pigment, hydroxyl-group content resin, an organic solvent, and a titanium system cross linking agent :



Here, it sets to a general formula (1) and is  $X_1 - X_4$ . A carbon atomic number is the alkyl group or acyl group of 3-18, and at least one of them is a  $C_{17}H_{35}CO$ -radical. moreover, a general formula (2) -- setting --  $X_5 - X_{2n+6}$  -- a carbon atomic number -- the alkyl group of 3-18, or an acyl group -- it is -- the inside of it -- /4 piece at least  $(2n+2)$  is a  $C_{17}H_{35}CO$ -radical. In addition, n is the integer of 2-10 and expresses the number of the titanium atoms contained in a molecule.

[Claim 2] The printing ink constituent according to claim 1 using polyamide resin and/or a cellulosic as said hydroxyl-group content resin.

[Claim 3] The printing ink constituent according to claim 1 or 2 which contains said titanium stearate compound 0.1 to 5% of the weight in an ink constituent.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**DETAILED DESCRIPTION**

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Maintaining more detailed high gloss about a solvent nature printing ink constituent, this invention does not have yellowing and relates to the solvent nature printing ink constituent for plastic film excellent in thermal resistance, an adhesive property, and viscosity stability with the passage of time.

[0002]

[Description of the Prior Art] As binder resin of the various printing ink for plastic film, polyamide resin and a cellulosic are used well. For example, although there are many things of the easy configuration (front printing printing method) of ink being printed by only the side front of a plastic film base material, and not being printed with the bag of confectionery or rice by the background in contact with food, generally the binder resin of the printing ink used for this front printing application is the independent system of polyamide resin, or a concomitant use system with a cellulosic.

[0003] This is because the engine performance required of the printing ink for front printing is mainly gloss, an adhesive property, thermal resistance, etc., and gloss and an adhesive property with good polyamide resin, and a cellulosic give good thermal resistance to ink. However, it is difficult to obtain the ink constituent which thermal resistance sufficient by the independent system of polyamide resin is not obtained, and there is an inclination for the adhesive property over the gloss and the various films of ink to fall by the concomitant use system with a cellulosic, and is satisfied only with these systems of high thermal resistance, and gloss and an adhesive property at coincidence.

[0004] Then, although the vehicle for printing ink which added alkyl titanate to specific polyamide resin is indicated by JP,63-90583,A as an approach of raising thermal resistance, when the addition of alkyl titanate increases, there is a problem of the viscosity stability in yellowing and the passage of time of ink falling. The present condition is that the printing ink constituent which does not have yellowing and was excellent in both thermal resistance an adhesive property and viscosity stability with the passage of time is not obtained maintaining high gloss from such a reason.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention is offering the outstanding printing ink constituent which solved said trouble, and is offering the printing ink constituent which does not have yellowing and is excellent in both thermal resistance an adhesive property and viscosity stability with the passage of time, with high gloss maintained.

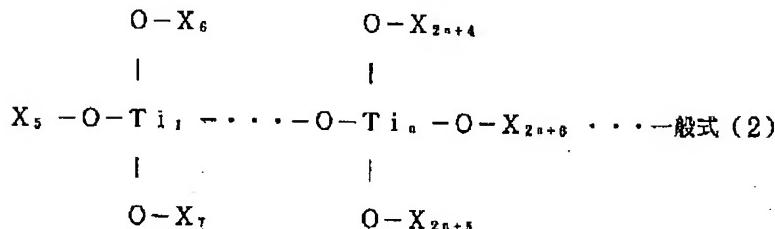
[0006]

[Means for Solving the Problem] That is, this invention relates to the printing ink constituent characterized by containing at least one sort of the titanium stearate compound shown by the following general formulas (1) and (2) as a titanium system cross linking agent in the printing ink constituent which mainly consists of a pigment, hydroxyl-group content resin, an organic solvent, and a titanium system cross linking agent.

[0007]



および



Here, it sets to a general formula (1) and is X1 -X4. A carbon atomic number is the alkyl group or acyl group of 3-18, and at least one of them is a C17H35CO-radical. moreover, a general formula (2) -- setting -- X5 -X2n+6 -- a carbon atomic number -- the alkyl group of 3-18, or an acyl group -- it is -- the inside of it -- /4 piece at least (2n+2) is a C17H35CO-radical. In addition, n is the integer of 2-10 and expresses the number of the titanium atoms contained in a molecule.

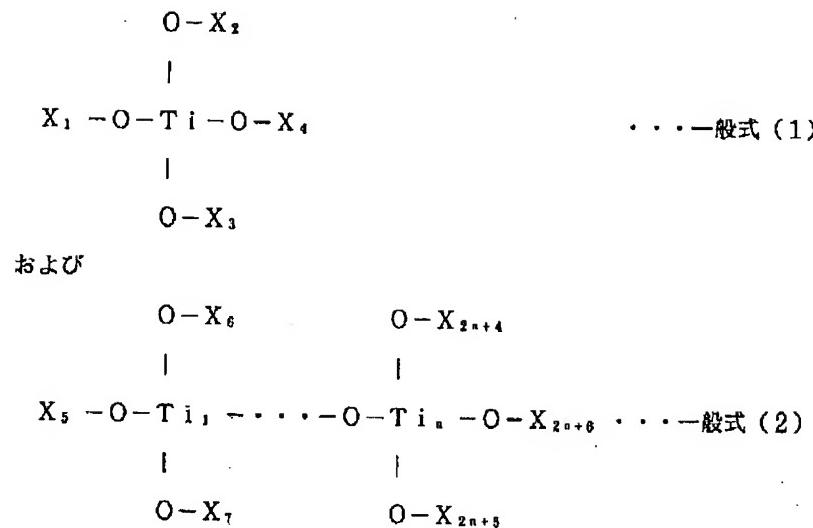
[0008] As the good mode, it is related with the printing ink constituent which contains said titanium stearate compound 0.1 to 5% of the weight in an ink constituent as a titanium system cross linking agent, using polyamide resin and/or a cellulosic as hydroxyl-group content resin.

[0009]

[Embodiment of the Invention] As compared with the alkyl titanate currently used from the former, its crosslinking reaction rate is slow, the titanium stearate compound used by this invention is made into the purpose of this invention, and also improvement in the viscosity stability in the passage of time and prevention of yellowing are possible for it, without reducing the engine performance. Furthermore, since the mold release operation is high as compared with the titanium salt of alkyl titanate or lower fatty acid, a titanium stearate compound has the antisticking effectiveness to hot platens, such as a heat sealer of an ink constituent, at the time of \*\*\* of printed matter other than the heat-resistant improvement effectiveness by bridge formation. Therefore, a titanium stearate compound is more little, is a cross linking agent which has the effectiveness of giving high thermal resistance, and can also aim at improvement in the viscosity stability in the passage of time of an ink constituent, and prevention of yellowing.

[0010] This invention is explained in more detail below.

1) the titanium system cross linking agent by which it is most characterized with the ink constituent of titanium system cross linking agent this invention is a titanium stearate compound shown by the following general formulas (1) and (2), and is independent -- or it can be mixed and used.



Here, it sets to a general formula (1) and is  $X_1 - X_4$ . A carbon atomic number is the alkyl group or acyl group of 3-18, and at least one of them is a C17H35CO-radical. moreover, a general formula (2) -- setting  $X_5 - X_{2n+6}$  -- a carbon atomic number -- the alkyl group of 3-18, or an acyl group -- it is -- the inside of it -- /4 piece at least  $(2n+2)$  is a C17H35CO-radical. In addition, n expresses the number of the titanium atoms contained in a molecule for the integer of 2-10.

[0011] As a titanium stearate compound expressed with a general formula (1), tree i-propoxytitanium monostearate, G i-propoxytitanium distearate, tree n-butoxytitanium monostearate, G n-butoxytitanium distearate, screw (2-ethylhexyloxy) titanium distearate, distearyl oxy-titanium distearate, etc. can be mentioned. As a titanium stearate compound expressed with a general formula (2), the polymer of 2-10 of the above-mentioned titanium stearate, the polymer of 2-10 of the above-mentioned titanium stearate, and alkyl titanium and other titanium reed rates, etc. can be mentioned.

[0012] the titanium atomic number by which the titanium stearate compound expressed with a general formula (2) is contained in a molecule here -- 2-10 -- it is 2-5 preferably. If a titanium atomic number exceeds 10, the solubility of the titanium stearate compound itself falls, and viscosity stability falls between the mothballs of ink, and it is not desirable. Moreover, if the carbon atomic number of the alkyl group of  $X_1 - X_{2n+6}$  or an acyl group increases more than 18, solubility may fall according to the class of solvent used with an ink constituent, and it is not desirable.

[0013] The titanium stearate compound expressed with the above general formula (1) and (2) is replaceable functional-group  $X_1 - X_4$  from a heat-resistant field. And it is necessary for 25% or more of  $X_5 - X_{2n+6}$  to have a C17H35CO-radical. In addition, although the titanium stearate compound which has many C17H35CO-radicals in intramolecular is more advantageous in respect of thermal resistance, since it produces disadvantage in respect of solubility, it is desirable to use a good solvent for the solvent of an ink constituent. Toluene etc. is used as a solvent of these titanium stearate compound itself, and it is usually used with the solution which is about 25 - 75 % of the weight.

[0014] 2) As a pigment used with the ink constituent of pigment this invention, inorganic, organic, or the extender which can generally be used with solvent nature rotogravure ink can be used. As an usable inorganic pigment, titanium oxide, red ocher, antimony red, cadmium red, cadmium yellow, cobalt blue, Berlin blue, ultramarine blue, carbon black, a graphite, etc. can mention soluble azo pigment, insoluble azo pigment, an azo lake pigment, a disazo condensation pigment, a copper-phthalocyanine pigment, a condensation polycyclic pigment, etc. as an organic pigment here. As a still more nearly usable extender, a calcium carbonate, kaolin clay, a barium sulfate, an aluminum hydroxide, talc, etc. can be mentioned.

[0015] 3) The hydroxyl-group content resin used as binder resin with the ink constituent of hydroxyl-group content resin this invention is mainly polyamide resin and/or a cellulosic.

- Make aliphatic series, an alicycle group, aroma aliphatic series and independent or mixture of aromatic

series polyamine, and the amine component that may contain a part of first class and the second class monoamine further mainly react as usable polyamide resin by polyamide resin this invention with a polymerization fatty acid and the acid component which may contain a part of aliphatic series, alicycle group and aromatic series dicarboxylic acid, and aliphatic series monocarboxylic acid further.

[0016] Here, generally, a carbon number is obtained by the unsaturated fatty acid of 16 to 22, or the polymerization of the ester, and a polymerization fatty acid contains a little salt machine nature fatty acid, a dimerization polymerization fatty acid, a 3 quantification polymerization fatty acid, etc.

Moreover, as aliphatic series dicarboxylic acid, isophthalic acid, a terephthalic acid, etc. can be mentioned as dicarboxylic acid of aromatic series, such as cyclohexane dicarboxylic acid, as alicycle group dicarboxylic acid, such as a succinic acid, an adipic acid, an azelaic acid, and a maleic acid.

Furthermore, as aliphatic series monocarboxylic acid, an acetic acid, stearin acid, oleic acid, linolic acid, etc. can be mentioned.

[0017] On the other hand, as aliphatic series polyamine of the amine components, aliphatic series polyamine, such as aliphatic series diamines, such as ethylenediamine, propylenediamine, a hexamethylenediamine, and methylamino propylamine, diethylenetriamine, and triethylenetetramine, can be mentioned, and cyclo hexylene diamine, isophorone diamine, etc. can be mentioned as alicycle group polyamine. Moreover, as aroma aliphatic series polyamine, a phenylenediamine, diamino diphenylmethane, etc. can be mentioned as xylylene diamine and aromatic series polyamine.

[0018] Furthermore as the first class and the second class monoamine, a butylamine, an octyl amine, diethylamine, monoethanolamine, mono-propanolamine, diethanolamine, dipropanolamine, etc. can be mentioned. When using only especially polyamide resin as the binder resin of ink, in order to give a cross linking agent and reactivity, alkanolamine is used as the first class or the second class monoamine component, and the polyamide resin which has a hydroxyl group in intramolecular is used together. As an approach of compounding polyamide resin from the above acid component and amine component, it is desirable 0.9/1.0 / 0.9, and to consider as 1.0/1.0 preferably and to make 160-280 degrees C of reaction temperature the ratio of the carboxyl group/amino group of a reaction component react under reduced pressure of 100torr extent in a culmination as 180-230 degrees C preferably. [ 1.0-1.0 ]

[0019] - As an usable cellulosic, methyl cellulose, ethyl cellulose, etc. can be mentioned as a nitrocellulose and a low-grade acyl group substitution product as a nitro group substitution product by cellulosic this invention as low-grade alkyl group substitution products, such as cellulose acetate and cellulose acetate propionate. Although the thing of the range used with a usual coating and a usual ink constituent can also use this invention convenient whenever [ molecular weight / of these cellulosics /, or permutation ] etc., when using only a cellulosic as a binder of ink, whenever [ permutation / about 30 - 85% of ] is desirable as what has a hydroxyl group in intramolecular. Moreover, use of the nitro group substitution product from a heat-resistant field is advantageous, and from an adhesive field, since the low-grade acyl group substitution product and the low-grade alkyl group substitution product are advantageous, it is desirable to use it, choosing suitably according to the purpose of use.

[0020] 4) As an organic solvent used with the ink constituent of organic solvent this invention, ester and those mixture, such as ketones, such as glycol derivatives, such as aromatic hydrocarbon, such as alcohols, such as a methanol, ethanol, and propanol, toluene, and a xylene, methyl cellosolve, cellosolve, and butyl cellosolve, an acetone, and a methyl ethyl ketone, methyl acetate, and ethyl acetate, are mentioned. In addition, aromatic hydrocarbon and ketones are good solvents to the ingredient of the ink constituent of this invention.

[0021] 5) Rosin resin, rosin-phenol resin, terpene resin, ketone resin, petroleum resin, acrylic resin, polyurethane resin, etc. can be made to contain as occasion demands in other binder resin this inventions.

6) An additive can be made to contain various additives, such as a pigment agent, a plasticizer, antistat, and an antiblocking agent, as occasion demands in this invention.

[0022] 2. The amount of anticipated use of the pigment used with the ink constituent of the presentation of ink, the manufacture approach, and operation this invention is about 1 - 50 % of the weight in an ink constituent. Moreover, the amount of anticipated use of binder resin is about 5 - 40 % of the weight in

an ink constituent, it is the concomitant use system of polyamide resin/cellulosic preferably, and the range of the ratio is 1.0 / 0.1 - 1.0/0.5 (weight ratio).

[0023] It is 0.1 - 1.5% of the weight of the range more preferably 0.05 to 5.0% of the weight in an ink constituent still more preferably as a content of a titanium stearate compound. Even if the content of a titanium stearate compound increases more than 5.0 % of the weight, a significant difference is not seen by effectiveness as compared with 5.0% of the weight of a case. The approach of kneading the mixture of a pigment agent as an approach of manufacturing the printing ink constituent which consists of the above presentation, using a high speed mixer, a ball mill, a sand mill, attritor, or a ball mill said binder resin, a pigment, an organic solvent, and if needed, and adding the remainder of a further predetermined ingredient and mixing is common.

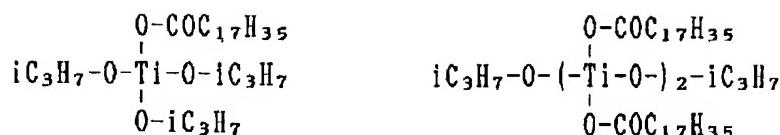
[0024] Moreover, the printing ink constituent of this invention can be printed to plastic film with flexo one or a gravure method. As plastic film printed here, it is various films, such as a polyolefine system, a polyester system, a nylon system, and a cellophane system, and that by which surface treatment was especially carried out [ corona discharge treatment ] is more suitable. The printing ink constituent of this invention shows good viscosity stability also in a mothball, and the package bag by which front printing printing was carried out has good thermal resistance and a good adhesive property.

[0025]

[Example] Hereafter, although it explains more concretely that this invention is also at an example, this invention is not limited to this. In addition, especially, as long as there is no notice, the "weight section" and "% of the weight" are expressed the "section" and "%."

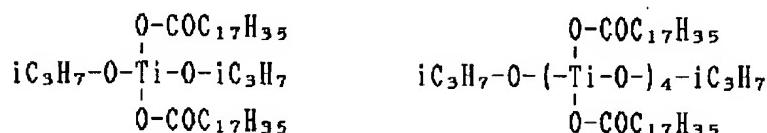
After carrying out churning mixing of the 30% of the partially aromatic solvents 30% [ of titanium oxide ], 6% [ of polyamide resin ], and nitrocellulose 4% among the ink presentations of the preparation table 1 of examples 1-9 and the examples 1-4 of a comparison, it kneaded for 30 minutes with the red devil mold paint conditioner, addition mixing of further following titanium system cross linking agent A-J and other ingredients was carried out, and the ink constituent of examples 1-9 and the examples 1-4 of a comparison was prepared.

[0026]



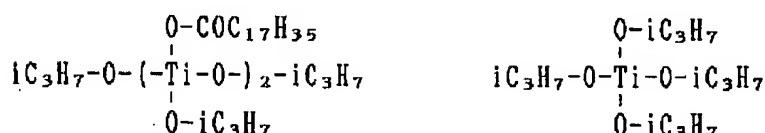
チタン系架橋剤 A

チタン系架橋剤 F



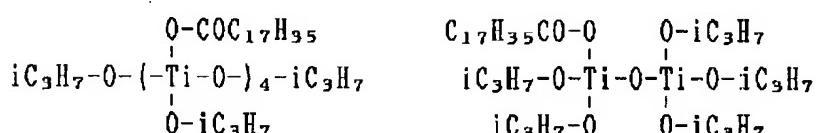
チタン系架橋剤 B

チタン系架橋剤 G



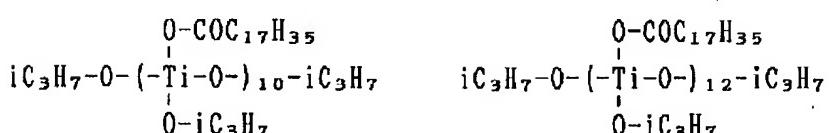
チタン系架橋剤 C

チタン系架橋剤 H



チタン系架橋剤 D

チタン系架橋剤 I



チタン系架橋剤 E

チタン系架橋剤 J

In addition, as titanium oxide, LEO MAIDO S2600 (Kao Corp. make) was used as TIPAQUE R-900 (Du Pont make) and polyamide resin, and nitrocellulose HIG 1/2 (Asahi Chemical Co., Ltd. make) was used as a nitrocellulose.

[0027] The thermal resistance of evaluation trial each trial ink constituent of examples 1-9 and the examples 1-3 of a comparison, an adhesive property, viscosity stability with the passage of time, and the existence of yellowing were examined with the following test methods, and the evaluation result was shown in Table 1.

[0028] The heat-sealing testing machine equipped with the hot platen which has a 80-160-degree C heat inclination after printing heat resistance test ink by the hand PURU fur on a 30-micrometer biaxial-stretching polypropylene film is used, and they are a printing side and aluminum foil 1.6kg/cm<sup>2</sup>. By the pressure, it pressed for 2 seconds. The thermal resistance of trial ink was evaluated from the minimum temperature which the ink of a printing side transfers to aluminum foil.

B:140 degrees C or more of things A:160 degrees C or more, C:120 degrees C or more of less than 160-degree C things, D:100 degrees C or more of less than 140-degree C things, the thing of less than E:100 degrees C of less than 120-degree C things [0029] After printing adhesive trial ink by the hand PURU fur on the 30-micrometer biaxial-stretching polypropylene film and carrying out warm air desiccation, the cellophane tape was stuck on the printing side and the degree to which the printing coat when

removing this quickly exfoliates from a film to the adhesive property was evaluated.

A: D in which 20% or more and less than 50% exfoliate from a film as a rate of surface ratio of C:printing coat in which less than 20% exfoliates from a film as a rate of surface ratio of B:printing coat in which a printing coat does not exfoliate at all from a film : 50% or more exfoliates from a film as a rate of surface ratio of a printing coat. [0030] 40 degrees C of viscosity stability test ink with the passage of time -- from the viscosity change before and behind the passage of time during seven days (ink viscosity measurement data in 30rpm of a Brookfield viscometer) -- passing -- the time -- viscosity stability -- it evaluated.

A: D whose viscosity ratios in front of C:passage of time after / passage of time whose viscosity ratios in front of B:passage of time after / passage of time whose viscosity ratio in front of the passage of time of after / passage of time is less than 1.5 are 1.5 or more and less than 2.0 are 2.0 or more and less than 3.0 : the viscosity ratio in front of the passage of time of after / passage of time is 3.0 or more. [0031] The existence of yellowing after the passage of time is visually observed for seven days at 40 degrees C of the existence trial ink of yellowing.

A: with no yellowing B: -- yellowing -- \*\*\*\* [0032] In addition, an adhesive property and the viscosity stability with the passage of time of the thermal resistance needed by this invention are the ranks more than C more than D.

[0033]

[Table 1]

表 1

		実施例									比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4
使用する Ti 系架橋剤		A	A	A	B	C	D	E	F	G	-	H	I	J
イ ン キ 組 成	顔料	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	P A 樹脂	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16
	N C	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	T i 系架橋剤	0.1	1	5	1	1	1	1	1	1	-	1	3	1
	混合溶剤	49.9	49	45	49	49	49	49	49	49	50	49	49	49
性 能	耐熱性	D	C	A	B	B	B	A	B	A	E	E	C	A
	接着性	C	A	A	A	A	A	A	A	A	D	A	A	A
	経時粘度安定性	A	B	C	B	B	B	C	B	B	A	B	D	D
	黄変の有無	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B

P A 樹脂 : ポリアミド樹脂

N C : ニトロセルロース

混合溶剤 : トルエン/イソプロパノール/酢酸エチル = 60/30/10

[0034]

[Effect of the Invention] As mentioned above, as the example was given and shown, the printing ink constituent specified by this invention is a printing ink constituent which does not have yellowing and was excellent in both thermal resistance an adhesive property and viscosity stability with the passage of time.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-31385

(43)公開日 平成9年(1997)2月4日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 09 D 11/02	P T G		C 09 D 11/02	P T G
11/08	P T J		11/08	P T J
11/10	P T V		11/10	P T V

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平7-183039	(71)出願人	000105947 サカタインクス株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目23番37号
(22)出願日	平成7年(1995)7月19日	(72)発明者	井上 隆彦 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目23番37号 サカタインクス株式会社内
		(72)発明者	佐久間 和雄 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目23番37号 サカタインクス株式会社内
		(74)代理人	弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

(54)【発明の名称】 印刷インキ組成物

(57)【要約】

【課題】 高い光沢を維持したままで、黄変がなく、耐熱性、接着性および経時粘度安定性のいずれにも優れる、印刷インキ組成物を提供する。

【解決手段】 顔料、水酸基含有樹脂、有機溶剤およびチタン系架橋剤から主として構成される印刷インキ組成物において、チタン系架橋剤としてチタンステアレート化合物を含有する。

1

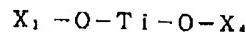
2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 顔料、水酸基含有樹脂、有機溶剤およびチタン系架橋剤から主として構成される印刷インキ組成物において、チタン系架橋剤として以下の一般式(1) \*



|



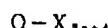
|



および



|



|



|



...一般式(1)

...一般式(2)

ここで、一般式(1)において、 $\text{X}_1 \sim \text{X}_4$  は炭素原子数が3～18のアルキル基またはアシル基で、そのうちの少なくとも1つは、 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}-$ 基である。また、一般式(2)において、 $\text{X}_5 \sim \text{X}_{2n+6}$  は炭素原子数が3～18のアルキル基あるいはアシル基で、そのうちの少なくとも $(2n+2)/4$ 個は、 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}-$ 基である。なお、nは2～10の整数で、分子中に含まれるチタン原子の数を表す。

【請求項2】 前記水酸基含有樹脂として、ポリアミド樹脂および/またはセルロース誘導体を用いる請求項1記載の印刷インキ組成物。

【請求項3】 前記チタンステアレート化合物を、インキ組成物中に0.1～5重量%含有する請求項1または2記載の印刷インキ組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は溶剤性印刷インキ組成物に関し、より詳しくは高い光沢を維持したままで、黄変がなく、耐熱性、接着性および経時粘度安定性に優れたプラスチックフィルム用溶剤性印刷インキ組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 各種プラスチックフィルム用印刷インキのバインダー樹脂として、ポリアミド樹脂やセルロース誘導体がよく利用されている。例えば、菓子や米の袋では、インキはプラスチックフィルム基材の表側のみに印刷され、食品と接触する裏側には印刷されないといった簡単な構成(表刷り印刷方式)のものが多いが、この表刷り用途に使用される印刷インキのバインダー樹脂は、一般的にポリアミド樹脂の単独系あるいはセルロース誘導体との併用系である。

【0003】 これは表刷り用印刷インキに要求される性質

\*および(2)で示されるチタンステアレート化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする印刷インキ組成物：

※能が、主に光沢、接着性、耐熱性等であるためで、ポリアミド樹脂は良好な光沢および接着性、セルロース誘導体は良好な耐熱性をインキに付与する。しかし、ポリアミド樹脂の単独系では十分な耐熱性が得られず、また、セルロース誘導体との併用系ではインキの光沢や各種フィルムに対する接着性が低下する傾向があり、これらの系のみで高い耐熱性と、光沢、接着性を同時に満足するインキ組成物を得ることが困難である。

【0004】 そこで耐熱性を向上させる方法として、特開昭63-90583号公報では特定のポリアミド樹脂にアルキルチタネートを添加した印刷インキ用ビヒクル

30 が開示されているが、アルキルチタネートの添加量が多くなると、インキの黄変や経時での粘度安定性が低下する等の問題がある。この様な理由から、高い光沢を維持したままで、黄変がなく、耐熱性、接着性および経時粘度安定性のいずれにも優れた印刷インキ組成物が得られていないというのが現状である。

## 【0005】

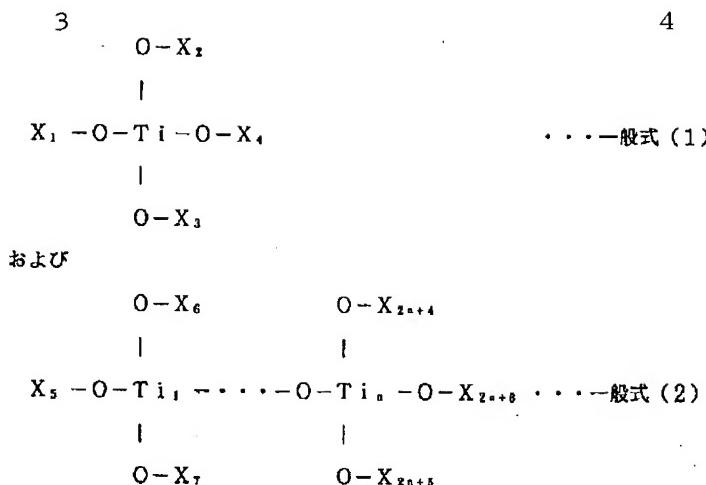
【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、前記問題点を解決した優れた印刷インキ組成物を提供することであり、高い光沢を維持したままで、黄変が

40 なく、耐熱性、接着性および経時粘度安定性のいずれにも優れる、印刷インキ組成物を提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、顔料、水酸基含有樹脂、有機溶剤およびチタン系架橋剤から主として構成される印刷インキ組成物において、チタン系架橋剤として以下の一般式(1)および(2)で示されるチタンステアレート化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする、印刷インキ組成物に関する。

## 【0007】



ここで、一般式(1)において、 $X_1 \sim X_4$  は炭素原子数が3～18のアルキル基またはアシル基で、そのうちの少なくとも1つは、 $C_{17}H_{35}CO-$ 基である。また、一般式(2)において、 $X_5 \sim X_{2n+6}$  は炭素原子数が3～18のアルキル基あるいはアシル基で、そのうちの少なくとも  $(2n+2)/4$  個は、 $C_{17}H_{35}CO-$ 基である。なお、nは2～10の整数で、分子中に含まれるチタン原子の数を表す。

【0008】その良好な態様として、ポリアミド樹脂および／またはセルロース誘導体を、水酸基含有樹脂として用い、および前記チタンステアレート化合物を、チタン系架橋剤としてインキ組成物中に0.1～5重量%含有する印刷インキ組成物に関する。

【0009】

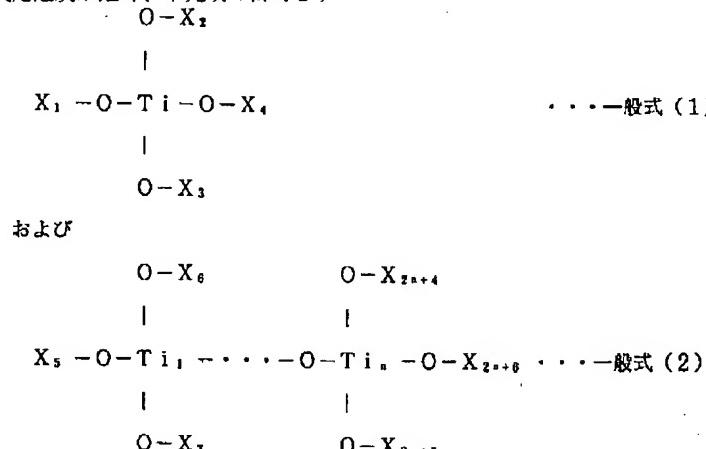
【発明の実施の形態】本発明で使用するチタンステアレート化合物は、従来から使用されているアルキルチタネートと比較して架橋反応速度が遅く、本発明の目的とす\*

\*る他性能を低下させずに、経時での粘度安定性の向上や黄変の防止が可能である。更に、チタンステアレート化合物は、架橋による耐熱性の向上効果の他に、アルキルチタネートや低級脂肪酸のチタン塩と比較して離型作用が高いため、印刷物の密封時に、インキ組成物のヒートシーラーなどの熱板への付着防止効果を有する。従つて、チタンステアレート化合物はより少量で、高い耐熱性を持たせる効果を有する架橋剤であり、インキ組成物の経時での粘度安定性の向上や黄変の防止も図れるものである。

【0010】以下に本発明をより詳しく説明する。

#### 1) チタン系架橋剤

本発明のインキ組成物で最も特徴とするチタン系架橋剤は、以下の一般式(1)および(2)で示されるチタンステアレート化合物であって、単独または混合して使用することができる。



ここで、一般式(1)において、 $X_1 \sim X_4$  は炭素原子数が3～18のアルキル基またはアシル基で、そのうちの少なくとも1つは、 $C_{17}H_{35}CO-$ 基である。また、

一般式(2)において、 $X_5 \sim X_{2n+6}$  は炭素原子数が3～18のアルキル基あるいはアシル基で、そのうちの少

なくとも  $(2n+2)/4$  個は、 $C_{17}H_{35}CO-$ 基である。なお、nは2～10の整数で分子中に含まれるチタン原子の数を表す。

【0011】一般式(1)で表されるチタンステアレート化合物としては、トリ-*i*-プロポキシチタンモノス

テアレート、ジ-i-ブロボキシチタンジステアレート、トリ-n-ブトキシチタンモノステアレート、ジ-n-ブトキシチタンジステアレート、ビス(2-エチルヘキシルオキシ)チタンジステアレート、ジステアリルオキシチタンジステアレート等を挙げることができる。一般式(2)で表されるチタンステアレート化合物としては、上記チタンステアレートの2~10の重合体、および上記チタンステアレートとアルキルチタンや他のチタンアシレートとの2~10の重合体等を挙げができる。

【0012】ここで、一般式(2)で表されるチタンステアレート化合物は、分子中に含まれるチタン原子数が2~10、好ましくは2~5である。チタン原子数が10を越えると、チタンステアレート化合物自体の溶解性が低下し、またインキの長期保存の間で粘度安定性が低下して、好ましくない。また、 $X_1 \sim X_{2n+6}$ のアルキル基あるいはアシル基の炭素原子数が、18より多くなると、インキ組成物で使用される溶剤の種類によって、溶解性が低下することができ、好ましくない。

【0013】以上的一般式(1)および(2)で表されるチタンステアレート化合物は、耐熱性の面から置換可能な官能基 $X_1 \sim X_4$ および $X_5 \sim X_{2n+6}$ の25%以上が、 $C_{17}H_{35}CO-$ 基を有する事が必要となる。なお、分子内に $C_{17}H_{35}CO-$ 基を多く有するチタンステアレート化合物の方が、耐熱性の面では有利であるが、溶解性の面で不利を生じるため、インキ組成物の溶剤に良溶媒を使用することが望ましい。これらのチタンステアレート化合物自体の溶媒としてはトルエンなどが利用され、通常、25~75重量%程度の溶液で使用される。

#### 【0014】2) 顔料

本発明のインキ組成物で使用する顔料としては、一般に溶剤性グラビアインキで使用できる無機、有機あるいは体質顔料が使用できる。ここで使用可能な無機顔料としては、酸化チタン、ベンガラ、アンチモンレッド、カドミウムレッド、カドミウムイエロー、コバルトブルー、紺青、群青、カーボンブラック、黒鉛など、有機顔料としては、溶性アゾ顔料、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料、縮合多環顔料等を挙げることができる。さらに使用可能な体質顔料としては、炭酸カルシウム、カオリンクレー、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、タルクなどを挙げることができる。

#### 【0015】3) 水酸基含有樹脂

本発明のインキ組成物でバインダー樹脂として使用する水酸基含有樹脂は、主にポリアミド樹脂および/またはセルロース誘導体である。

##### ・ポリアミド樹脂

本発明で使用可能なポリアミド樹脂としては、主に重合脂肪酸、さらに脂肪族、脂環族および芳香族ジカルボン酸や脂肪族モノカルボン酸を一部含有してもよい酸成分

と、主に脂肪族、脂環族、芳香脂肪族および芳香族ポリアミンの単独または混合物、さらには一級および二級モノアミンを一部含有してもよいアミン成分とを反応させたものである。

【0016】ここで、重合脂肪酸とは一般に炭素数が16から22の不飽和脂肪酸またはそのエステルの重合により得られるもので、一塩基性脂肪酸、二量化重合脂肪酸、三量化重合脂肪酸等を含むものである。また、脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、アゼ

10 ライン酸、マレイン酸など、脂環族ジカルボン酸としてはシクロヘキサンジカルボン酸など、芳香族のジカルボン酸としては、イソフタル酸、テレフタル酸などを挙げができる。さらに、脂肪族モノカルボン酸としては、酢酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸などを挙げができる。

【0017】一方、アミン成分の内の脂肪族ポリアミンとしては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、メチルアミノプロピラミン等の脂肪族ジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等の脂肪族ポリアミンを挙げができる。脂環族ポリアミンとしては、シクロヘキシレンジアミン、イソホロジアミン等を挙げができる。また、芳香脂肪族ポリアミンとしてはキシリレンジアミン、芳香族ポリアミンとしてはフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン等を挙げができる。

【0018】さらに一級および二級モノアミンとしては、ブチルアミン、オクチルアミン、ジエチルアミン、モノエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミンなどを挙げること

30 ができる。特にポリアミド樹脂のみをインキのバインダー樹脂とする場合、架橋剤と反応性を持たせるために、一級または二級モノアミン成分としてアルカノールアミンを用い、分子内に水酸基を有するポリアミド樹脂を併用する。以上の酸成分とアミン成分からポリアミド樹脂を合成する方法としては、反応成分のカルボキシル基/アミノ基の比率を0.9/1.0~1.0/0.

9、好ましくは1.0/1.0とし、反応温度を160~280°C、好ましくは180~230°Cとして、最終段階では100 torr程度の減圧下で反応させること

40 が望ましい。

#### 【0019】・セルロース誘導体

本発明で使用可能なセルロース誘導体としては、ニトロ基置換体としてニトロセルロース、低級アシル基置換体としてセルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネートなど、低級アルキル基置換体としてメチルセルロース、エチルセルロースなどを挙げができる。これらセルロース誘導体の分子量や置換度などは、通常の塗料やインキ組成物で使用される範囲のものが本発明でも支障なく利用できるが、セルロース誘導体のみをインキのバインダーとして使用する場合は、分子内に

水酸基を有するものとして置換度は30～85%程度が好ましい。また、耐熱性の面からはニトロ基置換体の使用が有利であり、接着性の面からは低級アルキル基置換体および低級アルキル基置換体が有利であるから、使用的目的に応じて適宜選択して使用することが好ましい。

【0020】4) 有機溶剤

本発明のインキ組成物で使用する有機溶剤としては、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブなどのグリコール誘導体類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類およびそれらの混合物が挙げられる。なお、本発明のインキ組成物の材料に対して、芳香族炭化水素類、ケトン類などが良溶媒である。

【0021】5) その他のバインダー樹脂

本発明では必要により、ロジン樹脂、ロジン-フェノール樹脂、テルペン樹脂、ケトン樹脂、石油樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂などを含有させることができる。

6) 添加剤

さらに本発明では、必要により顔料分散剤、可塑剤、静電気防止剤、ブロッキング防止剤などの各種添加剤を含有させることができる。

【0022】2. インキの組成、製造方法および使用方法

本発明のインキ組成物で使用される顔料の通常の使用量は、インキ組成物中で1～50重量%程度である。また、バインダー樹脂の通常の使用量は、インキ組成物中に5～40重量%程度であり、好ましくはポリアミド樹脂/セルロース誘導体の併用系で、その比率が1.0/0.1～1.0/0.5(重量比率)の範囲である。

【0023】さらにチタンステアレート化合物の含有量

としては、好ましくはインキ組成物中で0.05～5.0重量%、より好ましくは0.1～1.5重量%の範囲である。チタンステアレート化合物の含有量が5.0重量%よりも多くなっても、5.0重量%の場合と比較して効果に有意差がみられない。以上の組成からなる印刷インキ組成物を製造する方法としては、前記バインダー樹脂、顔料、有機溶剤および必要に応じて顔料分散剤の混合物を、高速ミキサー、ボールミル、サンドミル、アトライターあるいはボールミル等を使用して混練し、さらに所定の材料の残りを添加、混合する方法が一般的である。

【0024】また、本発明の印刷インキ組成物は、フレキソあるいはグラビア印刷方式によって、プラスチックフィルムに印刷することができる。ここで印刷されるプラスチックフィルムとしては、ポリオレフィン系、ポリエステル系、ナイロン系、セロファン系等の各種フィルムであり、特にコロナ放電処理などの表面処理されたものがより好適である。本発明の印刷インキ組成物は長期保存においても良好な粘度安定性を示し、表刷り印刷された包装袋は良好な耐熱性と接着性を有する。

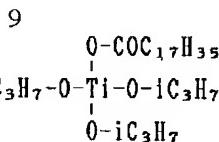
【0025】

【実施例】以下、実施例でもって本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、特にことわりの無い限り、「部」および「%」は「重量部」及び「重量%」を表す。

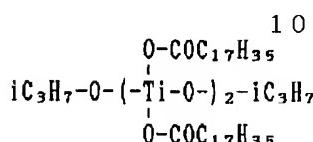
実施例1～9および比較例1～4の調製

表1のインキ組成のうち、酸化チタン30%、ポリアミド樹脂6%、ニトロセルロース4%、混合溶剤30%を搅拌混合した後、レッドデビル型ペイントコンディショナーで30分間混練し、さらに、下記のチタン系架橋剤A～Jおよび他の材料を添加混合して、実施例1～9および比較例1～4のインキ組成物を調製した。

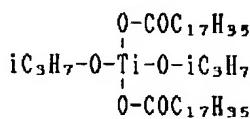
【0026】



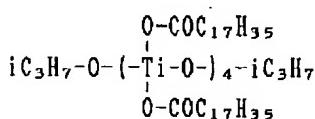
チタン系架橋剤 A



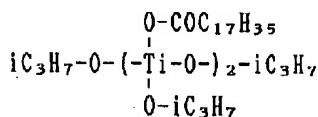
チタン系架橋剤 F



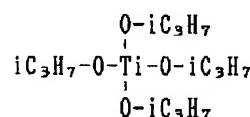
チタン系架橋剤 B



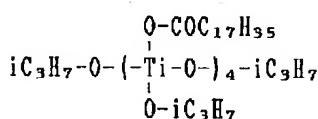
チタン系架橋剤 G



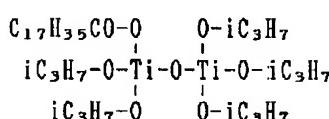
チタン系架橋剤 C



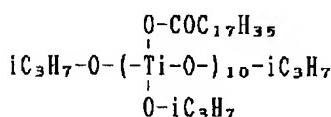
チタン系架橋剤 H



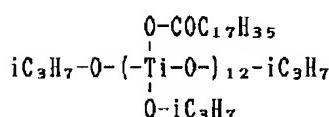
チタン系架橋剤 D



チタン系架橋剤 I



チタン系架橋剤 E



チタン系架橋剤 J

\* E : 100℃未満のもの

## 【0029】接着性

試験インキを、30μmの二軸延伸ポリプロピレンフィルムに、ハンドプルーファーで印刷し温風乾燥した後、印刷面にセロハンテープを貼り付け、これを急速に剥がしたときの印刷皮膜がフィルムから剥離する度合いから、接着性を評価した。

A : 印刷皮膜がフィルムから全く剥離しない

B : 印刷皮膜の面積比率として、20%未満がフィルムから剥離する

C : 印刷皮膜の面積比率として、20%以上、50%未満がフィルムから剥離する

D : 印刷皮膜の面積比率として、50%以上がフィルムから剥離する

## 【0030】経時粘度安定性

試験インキの40℃で7日間経時前後の粘度変化（B型粘度計の30 rpmでのインキ粘度測定データ）から経時粘度安定性の評価を行った。

A : 経時後／経時前の粘度比が1.5未満である

B : 経時後／経時前の粘度比が1.5以上、2.0未満

なお、酸化チタンとしてタイペークR-900（デュボン社製）、ポリアミド樹脂としてレオマイドS2600（花王株式会社製）、ニトロセルロースとして硝化綿HIG1/2（旭化成株式会社製）を使用した。

【0027】実施例1～9および比較例1～3の評価試験

各試験インキ組成物の耐熱性、接着性、経時粘度安定性、および黄変の有無を以下の試験方法で試験し、その評価結果を表1に示した。

## 【0028】耐熱性

試験インキを、30μmの二軸延伸ポリプロピレンフィルムに、ハンドプルーファーで印刷した後、80～160℃の熱傾斜を有する熱板を備えたヒートシール試験機を用いて、印刷面とアルミ箔を1.6kg/cm<sup>2</sup>の圧力で、2秒間押圧した。印刷面のインキがアルミ箔に転移する最低温度から、試験インキの耐熱性を評価した。

A : 160℃以上のもの

B : 140℃以上、160℃未満のもの

C : 120℃以上、140℃未満のもの

D : 100℃以上、120℃未満のもの

40 から剥離する

C : 印刷皮膜の面積比率として、20%以上、50%未満がフィルムから剥離する

D : 印刷皮膜の面積比率として、50%以上がフィルムから剥離する

## 【0030】経時粘度安定性

試験インキの40℃で7日間経時前後の粘度変化（B型粘度計の30 rpmでのインキ粘度測定データ）から経時粘度安定性の評価を行った。

A : 経時後／経時前の粘度比が1.5未満である

B : 経時後／経時前の粘度比が1.5以上、2.0未満

11

12

である

C: 経時後／経時前の粘度比が2.0以上、3.0未満

である

D: 経時後／経時前の粘度比が3.0以上である

【0031】黄変の有無

試験インキの40°Cで7日間経時後の黄変の有無を目視\*

表1

\*にて観察する。

A: 黄変無し B: 黄変有り

【0032】なお、本発明で必要とする耐熱性はD以上、接着性、経時粘度安定性はC以上のランクである。

【0033】

【表1】

	実施例									比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4
使用するTi系架橋剤	A	A	A	B	C	D	E	F	G	-	H	I	J
イ ン キ 組 成	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
P A樹脂	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16
N C	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
T i系架橋剤	0.1	1	5	1	1	1	1	1	1	-	1	3	1
混合溶剤	49.9	49	45	49	49	49	49	49	49	50	49	49	49
性 能	D	C	A	B	B	B	A	B	A	E	E	C	A
接着性	C	A	A	A	A	A	A	A	A	D	A	A	A
経時粘度安定性	A	B	C	B	B	B	C	B	B	A	B	D	D
黄変の有無	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B

P A樹脂 : ポリアミド樹脂 N C : ニトロセルロース

混合溶剤 : トルエン／イソプロパノール／酢酸エチル = 60 / 30 / 10

## 【0034】

【発明の効果】以上、実施例を挙げて示したように、本

発明で特定する印刷インキ組成物は、黄変がなく、耐熱※

※性、接着性および経時粘度安定性のいずれにも優れた印

刷インキ組成物である。